Die Überuran-, Übermolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren.

Thermochemische Untersuchung.

Von

L. PISSARJEWSKY.

Wenn wir die Übersäuren, welche zu ein und derselben Gruppe des MENDELEJEV'schen Systems gehören, und die salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden bilden, überblicken, so finden wir, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes des die Übersäure bildenden Elementes, wie es durch P. MELIKOFF und mich bewiesen worden ist,¹ auch die Beständigkeit dieser Verbindungen wie auch der Übersäuren selbst zunimmt; so erweist sich z. B. in der Schwefelgruppe die Überuransäure als eine beständige Verbindung; ihre Salze mit den Metallhyperoxyden stellen auch beständige Verbindungen dar: sie werden bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen und können sich ziemlich lange in einer kohlenstofffreien Atmosphäre, ohne sich zu zersetzen, erhalten.² Die salzartigen Verbindungen der Übermolybdänsäure mit Metallhyperoxyden werden hingegen nur bei niedriger Temperatur (-10° bis -13°) erhalten und zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, wobei sie aktiven Sauerstoff verlieren³; die Salze der Überwolframsäure mit Metallhyperoxyden sind etwas beständiger als die der Übermolybdänsäure.³ Die Salze der Überchromsäure werden ebenfalls bei niedriger Temperatur erhalten und zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.⁴

Die Absicht, das Verhältnis zwischen der Beständigkeit der

¹ *Z. anorg. Chem.* **18**, 65 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 635.

² Überuransäure und ihre Salze. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2902.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 632.

⁴ WIEDE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**.

Übersäuren und dem Atomgewichte der sie bildenden Elemente zu untersuchen, führte mich dazu, die Bildungswärme der Übersäuren zu studieren. Bis jetzt habe ich in dieser Beziehung einige Übersäuren aus der Schwefelgruppe untersucht: nämlich die Überuran-, Überwolfram- und Übermolybdänsäuren. Nebenbei habe ich auch die Neutralisationswärme der Übermolybdän-, Molybdän-, Wolfram- und Pyrouransäure bestimmt, wie auch die Wärmetönung der Reaktion $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die Überuransäure, welche zu den Versuchen diente, wurde nach FAIRLEY's Methode durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ erhalten.¹ Die bei 100° getrocknete Säure wurde analysiert; die Analyse ergab folgende Resultate: Gefunden: O (aktiver) 4.56 %; UO_3 84.5 %; berechnet für $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: O (aktiver) 4.7 %; UO_3 84.7 %.

Zur Bestimmung der Bildungswärme der Überuransäure benutzte ich die Eigenschaft, daß bei der Einwirkung der H_2SO_4 auf UO_4 sich UO_2SO_4 und H_2O_2 nach der Gleichung: $\text{UO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ bildet; da die Bildungswärme von UO_2SO_4 aus $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$ und H_2SO_4 von mir bestimmt, und die Bildungswärme von Wasserstoffsuperoxyd aus H_2O und O bekannt ist, kann man die Bildungswärme von $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$ und O berechnen.

Die Versuche wurden derartig angestellt, daß einerseits eine abgewogene Menge von $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm zweifachnormal. H_2SO_4 gelöst wurde, andererseits eine abgewogene Menge von $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, des Thermometers und des Ekraseurs = 6.63.

Versuch I. Genommen 7.76 g $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 ,

Wärmetönung = -0.005°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . -0.111 cal.

Versuch II. Genommen 7.759 g $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 ,

Wärmetönung = -0.005°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . -0.111 cal.

Versuch III. Genommen 15.54 g $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 4N- H_2SO_4 ,

Wärmetönung = -0.009°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . -0.093 cal.

Das Mittlere aus 3 Bestimmungen nach -0.102 cal, also

Versuch IV. Genommen 6.843 g $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 ,

Wärmetönung = +0.675°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$. . +15.292 cal.

Versuch V. Genommen 6.844 g $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm 2N- H_2SO_4 ,

Wärmetönung = +0.680°, also auf 1 Molekül $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$. . +15.403 cal.

Durchschnittlich = +15.347 cal.

¹ FAIRLEY, *Journ. Chem. Soc.* 1877, 1, 125.

Also: $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 15.347 \text{ cal.}$

Wenn wir von der Wärme der Reaktion:

$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 - 0.102 \text{ cal.}$

abziehen: $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 15.347 \text{ cal.}$

und $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 - 21.600 \text{ cal.}^1$

so erhalten wir: $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_3\text{H}_2\text{O} + \text{O} + 6.151 \text{ cal.}$

Also ist die Bildungswärme der Überuransäure aus der Uransäure und Sauerstoff = — 6.151 Cal.

Die Wärme der Reaktion $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + n\text{H}_2\text{SO}_4$.

Das für die Versuche genommene Salz $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + \text{Aq}$ war nach FAIRLEY'S Methode zubereitet durch Einwirkung von NaOH und H_2O_2 auf UO_4 und durch Fällung der erhaltenen Lösung mit Alkohol.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Gefunden:	Berechnet für $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$:
O (aktiver) 7.74%	O (aktiver) 7.71%
UO_3 46.52 „	UO_3 46.3 „

Die Versuche wurden derartig gemacht, daß in 500 ccm zweifachnormal. H_2SO_4 eine abgewogene Menge des Salzes gelöst wurde; andererseits wurde die Lösungswärme von $(\text{Na}_2\text{O}_2)(\text{UO}_4 + 9\text{H}_2\text{O})$ bestimmt, indem eine abgewogene Menge des Salzes in 500 ccm Wasser aufgelöst wurde.

Versuch I. Genommen 13.787 g $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$; 500 ccm

$2\text{N}-\text{H}_2\text{SO}_4$,

Wärmetönung = +0.665°, also auf 1 Molekül +15.126 cal.

Versuch II. Genommen 13.791 g des Salzes; 500 ccm $2\text{N}-\text{H}_2\text{SO}_4$,

Wärmetönung = +0.662°, also auf 1 Molekül +15.053 cal.

Durchschnittlich = +15.089 cal.

Versuch III. Genommen 12.785 g des Salzes; 500 ccm H_2O ,

Wärmetönung = —0.575°, also auf 1 Molekül —14.104 cal.

Versuch IV. Genommen 12.79 g des Salzes; 500 ccm H_2O ,

Wärmetönung = —0.580°, also auf 1 Molekül —14.292 cal.

Durchschnittlich = —14.166 cal.

Folglich ist die Reaktionswärme in der wässrigen Lösung = + 15.089 cal. — (— 14.166 Cal.) = + 29.255 cal.

Da sich bei dieser Reaktion Na_2SO_4 und UO_2SO_4 bilden, welche unter Bildung eines doppelten Salzes in Zusammenwirkung eintreten

¹ BERTHELOT, *Compt rend.* 90, 31.

können, so wurden folgende Versuche zur Bestimmung des Wärmeeffektes dieser Zusammenwirkung aufgestellt. In diesen Versuchen war das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers = 5.3.

Versuch I. Im Kalorimeter wurden 250 ccm einer Lösung, welche nach dem oben erwähnten Versuche 6.84 g $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$ und 48.7 g H_2SO_4 enthielt, mit 250 ccm 6.399 g, Na_2SO_4 enthaltend, zusammengemischt,

Wärmetönung = -0.059° oder auf 1 Molekül -1.314 cal.

Versuch II. Dieselbe Menge wie im vorigen Versuche.

Wärmetönung = -0.065° oder auf 1 Molekül -1.472 cal.

Durchschnittlich = -1.393 cal.

Versuch III. Es wurden 250 ccm der 6.84 g $\text{UO}_3\text{H}_2\text{O}$ und 48.7 g H_2SO_4 enthaltenden Lösung mit 250 ccm H_2O gemischt,

Wärmetönung = $+0.271^\circ$ oder auf 1 Molekül +6.142 cal.

Versuch IV. Zusammengemischt wurden 250 ccm der Lösung

Na_2SO_4 (6.399 g) mit 250 ccm H_2O ,

Wärmetönung = -0.013° oder auf 2 Na_2SO_4 -0.293 cal.

Die aus diesen Versuchen berechnete Zusammenwirkungswärme zwischen $2\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{UO}_2\text{SO}_4 + n\text{-H}_2\text{SO}_4 = -7.242$ cal.

Also ist die Reaktionswärme $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + n\text{-H}_2\text{SO}_4 = +29.255$ cal. $- (-7.242 \text{ cal.}) = +36.497$ cal.

Neutralisationswärme der Pyrouransäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme von $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ wurde eine abgewogene Menge ihres Salzes ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) im Kalorimeter durch einen Überschufs von H_2SO_4 zersetzt.

Versuch I. 7.461 g $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden in 500 ccm 2-normal. H_2SO_4 gelöst.

Wärmetönung = $+0.984^\circ$, oder auf 1 Molekül $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. . +44.429 cal.

Versuch II. 7.463 g des Salzes; 500 ccm 2-normal. H_2SO_4 ,

Wärmetönung = $+0.989^\circ$, oder auf 1 Molekül +44.642 cal.

Durchschnittlich +44.535 cal.

Indem wir von diesem Wärmeeffekt die Bildungswärme von Na_2SO_4 (31.400 cal.) und von $2\text{UO}_2\text{SO}_4$ ($15.347 \text{ cal.} \times 2$) abziehen, erhalten wir -17.859 Cal. Also beträgt die Neutralisationswärme $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ durch 2NaOH auf 1 Molekül +17.859 Cal.

Überwolframsäure.

Nach P. MELIKOFF's und meinen Untersuchungen über die Salze der Überwolframsäure,¹ kann das Kaliumsalz dieser Säure durch die Formel

ausgedrückt werden, d. h. sie stellt Überwolframsäure dar, deren ein Wasserstoff durch den Rest von Kaliumhyperoxyd KO_2 , der andere durch den Rest KO ersetzt ist. Wenn wir für dieses Salz eine solche Konstitution annehmen, so kann man die Zusammensetzung und die Konstitution der Überwolframsäure durch die Formel

ausdrücken, in welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu $\text{WO}_3 = 1:1$ ist. Überwolframsäure wurde von KAMMERER durch die Lösung von Wolframsäure in Wasserstoffsuperoxyd erhalten;² er spricht ihr die Formel $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu, welche das eben Gesagte bestätigt. Nach PECHARD jedoch hat diese Säure, auf Grund der von ihm erhaltenen Hyperwolframate (RWO_4) die Zusammensetzung HWO_4 , wo das Verhältnis von $\text{WO}_3:\text{O} = 2:1$ ist.³ Meine Versuche, Überwolframsäure nach KAMMERER's Methode zu erhalten, blieben erfolglos, wahrscheinlich darum, weil ich seine Originalarbeit nicht zur Verfügung hatte und also die genauen Bedingungen für ihre Bereitung nicht lernen konnte. Darum bereitete ich das Natriumhyperwolframat nach PECHARD's Methode und analysierte es. — Zur Gewinnung des Natriumhyperwolframats wurde das Natriumparawolframat unter Erwärmen während 10 Minuten in einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und die erhaltene Lösung durch Alkohol gefällt; der Niederschlag wurde mit Alkohol, sodann mit Äther durchgewaschen, wieder in einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd (2 % ige Lösung) gelöst (bei gewöhnlicher Temperatur) und im Vakuum gelassen; der aus dieser Lösung ausgefallene Niederschlag wurde in Wasser gelöst und nach dem Verweilen im Va-

¹ l. c. und *Z. anorg. Chem.* **19**, 414.

² *Chem. Zeit.* **15**, 957.

³ *Compt. rend.* **112**, 1060.

kuum setzte sich wieder eine krystallinische Masse nieder. Dieser Niederschlag wurde zuerst mit wässerigem Alkohol, dann mit absolutem und schliesslich mit Äther gewaschen, um das mechanisch beibehaltene Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen, und dann über H_2SO_4 getrocknet. Das erhaltene Salz bildet ein feines krystallinisches weisses Pulver mit etwas gelblichem Widerschein. Die mikroskopische Untersuchung bewies, dafs es rhombische Prismen darstellt. Beim Verweilen in der Luft zerfließt dieses Salz etwas, indem es Feuchtigkeit anzieht. Bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 entwickelt es H_2O_2 — von konzentrierter — ozonierten Sauerstoff.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes genommen 0.4541 g.

Verbraucht 29.2 ccm KMnO_4 , was entspricht 0.0227176 g Sauerstoff, oder 5.00%.

Zur Bestimmung WO_3 und Na_2O genommen 0.9703 g.

Gefunden: WO_3 — 0.6747 g oder 69.53%

„ : Na_2SO_4 — 0.2067 g oder 9.3% Na_2O .

Das Verhältniß des aktiven Sauerstoffes zu WO_3 und $\text{Na} = 1:1:1$ berechtigt zur Annahme, dafs dieses Salz die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$ hat.

Gefunden:		Berechnet für $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$:	
O (aktiver)	5.00%	O (aktiver)	4.8 %
WO_3	69.53 „	WO_3	69.66 „
Na_2O	9.3 „	Na_2O	9.3 „

Die Konstitution des Salzes kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

Wenn aber dem so ist, so muß auch in der Überwolframsäure das Verhältniß zwischen WO_3 und O (aktiver) = 1:1 sein und ihre Konstitution wird sich folgendermaßen gestalten:

Zur Bestimmung der Bildungswärme der Überwolframsäure benutzte ich PECHARD's Methode, welche er zur Bestimmung der Bildungswärme der Übermolybdänsäure angewandt hat.¹ Nämlich bei der Einwirkung einer äquivalenten Menge von H_2SO_4 auf die Lösung von Na_2WO_4 bleibt die sich ausscheidende Wolframsäure in der Lösung. Auf solch eine Lösung liefs ich in einem Kalorimeter Wasserstoffsuperoxydlösung einwirken. Dabei erwies es sich, daß die Reaktion sich ziemlich langsam vollzieht. Die Zeit, während welcher sich die Reaktion vollendet, und die Quantität der sich dabei entwickelnden Wärme hängt von der Menge des zur Reaktion genommenen Wasserstoffsuperoxyds ab; bei der Zunahme der Quantität des letzteren vergrößert sich das Wärmeeffekt der Reaktion und dieselbe vollzieht sich rascher.

Das Salz $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches zu diesen Versuchen gebraucht wurde, wurde einige Male überkrystallisiert und danach analysiert, wobei folgende Resultate erhalten wurden: WO_3 70.05%; Na_2O 18.6%; berechnet für $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - \text{WO}_3$ 70.3%; Na_2O 18.78%.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers = 5.3.

Behufs der Oxydationsversuche wurde im Kalorimeter 250 cem Lösung (A), enthaltend 8.25 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und 2.45 g H_2SO_4 (entsprechend — $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$), mit Wasserstoffsuperoxydlösung von verschiedener Konzentration zusammengemischt.

Versuch I. 250 cem der Lösung (A); 250 cem Wasserstoffsuperoxydlösung (0.85 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$),

Wärmetönung = + 0.044°, oder auf 1 Molekül H_2WO_4 . . + 0.889 cal.

Versuch II. 250 cem (A); 250 cem Wasserstoffsuperoxydlösung (1.7 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2$),

Wärmetönung = + 0.76°, oder auf 1 Molekül H_2WO_4 . . . + 1.536 cal.

Versuch III. 250 cem (A); 250 cem Wasserstoffsuperoxydlösung (2.55 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$),

Wärmetönung = + 0.099°, oder auf 1 Molekül + 2.001 cal.

Versuch IV. 250 cem (A); 250 cem Wasserstoffsuperoxydlösung (3.4 g), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2$),

Wärmetönung = + 0.135°, oder auf 1 Molekül + 2.728 cal.

Versuch V. a) 250 cem (A); 250 cem Wasserstoffsuperoxydlösung (4.25 g H_2O_2), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2$),

Wärmetönung = + 0.160°, oder auf 1 Molekül + 3.233 cal.

b) 250 cem (A); 250 cem Wasserstoffsuperoxydlösung (dieselbe Menge),

Wärmetönung = + 0.162°, oder auf 1 Molekül + 3.274 cal.

Durchschnittlich + 3.254 cal.

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1893) [6] 28, 562.

Versuch VI. a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (5.1 g), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}_2$),	
Wärmetönung = +0.165°, oder auf 1 Molekül	+3.335 cal.
b) Dieselbe Menge,	
Wärmetönung = +0.169°, oder auf 1 Molekül	3.415 cal.
Versuch VII. a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxyd- lösung (8.5 g), ($\text{H}_2\text{WO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}_2$),	
Wärmetönung = +0.170°, oder auf 1 Molekül	+3.436 cal.
b) Dieselbe Menge,	
Wärmetönung = +0.173°, oder auf 1 Molekül	+3.496 cal.
Durchschnittlich	+3.466 cal.

Also findet vollständige Oxydation statt bei großem Überschuß von H_2O_2 und

Indem wir davon die Zersetzungswärme von H_2O_2 auf H_2O und O abziehen (+ 21.600 Cal.), erhalten wir für die Bildungswärme (in wässriger Lösung) der Überwolframsäure aus Wolframsäure und Sauerstoff — 18.154 Cal.

Neutralisationswärme der Wolframsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme der Wolframsäure wurde eine abgewogene Menge H_2WO_4 in 500 ccm $\frac{1}{2}$ -norm. NaOH gelöst. Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, Thermometers und des Ekraseurs = 6.58.

Versuch I. Genommen 6.224 g H_2WO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{2}$ -normal. NaOH,	
Wärmetönung = +0.671°, oder auf 1 Molekül (H_2WO_4) . .	+13.653 cal.
Versuch II. 12.505 g H_2WO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{2}$ -normal. NaOH,	
Wärmetönung = +1.357°, oder auf 1 Molekül (H_2WO_4) . .	+13.743 cal.
Durchschnittlich	+13.698 cal.

Übermolybdänsäure.

Die Salze der Übermolybdänsäure und diese Säure selbst wurden von PECHARD¹ erhalten und untersucht, welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu MoO_3 in diesen Salzen und in der Übermolybdänsäure = 1:2 annimmt. PECHARD beschäftigte sich außerdem noch mit dem thermochemischen Studium der Molybdän- und Übermolybdänsäure und bestimmte für letztere ihre Bildungswärme aus Molybdänsäure und Sauerstoff (— 16.100 Cal.).² Da aber nach

¹ l. c.

² l. c.

P. MELIKOFF's und meinen Untersuchungen über die Salze der Übermolybdänsäure,¹ wie ebenfalls auch nach MUTHMAN² für die Übermolybdänsäure die Formel

angenommen werden muß, wo das Verhältnis von MoO_3 zum aktiven Sauerstoffe = 1:1 ist, so beschloß ich, die Übermolybdänsäure zu bereiten und zu analysieren, um die Frage zu lösen, in welchem Verhältnisse in der Übermolybdänsäure der aktive Sauerstoff zu MoO_3 steht. Außerdem wiederholte ich die Versuche von PECHARD über die Bildungswärme der Übermolybdänsäure, deren Resultate unten angegeben sind.

Die Übermolybdänsäure habe ich nach PECHARD's Methode zubereitet; um sie zu erhalten, wurde $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Erwärmung in einem Überschusse von H_2O_2 (2% ige Lösung) gelöst und die Lösung im Vakuum gelassen; beim Verweilen im Vakuum fiel aus der Lösung allmählich ein gelber, pulveriger Niederschlag aus und dabei entwickelte sich Sauerstoff. Nachdem eine genügende Menge des Niederschlages ausgefallen war, wurde er gesammelt, während zwei Stunden auf einer Thonplatte über H_2SO_4 und Natronkalk abgetrocknet und analysiert (A), ein Teil aber über der Schwefelsäure vier Tage lang gelassen und danach ebenfalls analysiert (B). Ein anderer Teil wurde während acht Stunden bis 95° erwärmt und danach auch analysiert (C). Die Lösung, aus welcher das gelbe Pulver ausfiel, wurde auch analysiert (D), wobei es sich herausstellte, daß in der Lösung H_2MoO_5 vorhanden war, daß das Verhältnis zwischen Sauerstoff (aktivem) und MoO_3 = 1:1, wie auch im Niederschlage (A) war. Diese Lösung der Übermolybdänsäure wurde für die nächstfolgenden Versuche verwendet.

Analyse der Übermolybdänsäure (A).

Molybdän wurde nach MUTHMAN's Methode als MoO_3 ³ bestimmt.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2479 g Substanz.

Verbraucht 23 cem KMnO_4 (1 cem = 0.000778 g O), was 0.017897 g oder 7.21% Sauerstoff entspricht.

¹ l. c. und *Z. anorg. Chem.* 19, 414.

² *Z. anorg. Chem.* 17, 79.

³ *Z. anorg. Chem.* 17, 75.

Zur Bestimmung MoO_3 :

Genommen 0.3321 g.

Gefunden MoO_3 0.2228 g, oder 66.99%.

Gefunden:	Berechnet für $\text{H}_2\text{MoO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$:
O (aktiver) 7.21%	O (aktiver) 7.47%
MoO_3 66.99 „	MoO_3 67.28 „

Aus den Daten der Analyse ist zu ersehen, daß das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu $\text{MoO}_3 = 1:1$ ist und daß folglich die Zusammensetzung und Konstitution der Übermolybdänsäure durch die Formel:

ausgedrückt werden kann.

Analyse der Übermolybdänsäure (B).

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2296 g Substanz.

Verbraucht 20.9 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.0162602 g, oder 7.08% Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO_3 :

Angewandt 0.2870 g Substanz.

Gefunden MoO_3 0.2110 g, oder 73.52%.

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu MoO_3 ist = 1:1.16, d. h. daß sich bei vier Tage langem Verweilen über H_2SO_4 Übermolybdänsäure teilweise zersetzt.

Analyse (C) der Übermolybdänsäure, welche acht Stunden lang bis 95° erwärmt wurde.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2002 g Substanz.

Verbraucht 16 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.012448 g, oder 6.21% Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO_3 :

Angewandt 0.4950 g Substanz.

Gefunden MoO_3 0.4014 g, oder 81.1%.

Hier ist das Verhältnis zwischen O (aktivem) und $\text{MoO}_3 = 1:1.45$, d. h. daß die Übermolybdänsäure beim Erwärmen $\frac{1}{3}$ des aktiven

Sauerstoffes verliert. Aus dem Vergleich der Eigenschaften der Übermolybdänsäure mit denen der Überuransäure ist zu ersehen, daß letztere viel beständiger als erstere ist, während die Übermolybdänsäure bei Erwärmen bis 95° eine große Menge ihres aktiven Sauerstoffes verliert, kann man die Überuransäure während 24 Stunden bis 100° erwärmen, ohne daß sich auch nur ein Teil derselben zersetze; außerdem zersetzt sich teilweise die Übermolybdänsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einigen Tagen; die Überuransäure hingegen kann sich bei gewöhnlicher Temperatur einige Monate hindurch erhalten.

Analyse der Lösung der Übermolybdänsäure, welche zu den thermochemischen Versuchen benutzt wurde.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 20 ccm der Lösung.

Verbraucht 247 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.1922 g Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO_3 :

Angewandt 20 ccm.

Gefunden MoO_3 1.7533 g.

Das Verhältnis zwischen MoO_3 und O = 1:1.

Für die Untersuchung der Bildungswärme der Übermolybdänsäure aus Molybdänsäure und Sauerstoff gebrauchte ich PECHARD's Methode¹ (s. oben); ich ließ nämlich Wasserstoffsuperoxyd auf die Molybdänsäurelösung, welche durch Zusammenwirkung von H_2SO_4 und Na_2MoO_4 erhalten wurde, einwirken. Das Salz $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches zu diesen Versuchen benutzt wurde, wurde wiederholt überkrystallisiert und dann analysiert.

Angewandt zur Analyse 0.9149 g des Salzes.

Verlust bei Glühen = 0.1498 g, oder 16.37%.

Gefunden Ag_2MoO_4 1.3866 g, oder MoO_3 58.1%.

Gefunden Na_2SO_4 0.5279 g, oder Na_2O 25.19%.

Berechnet für $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$: H_2O 16.42%; MoO_3 58.41%; Na_2O 25.15%.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers, welche bei den Versuchen benutzt wurden, ist = 5.3.

Versuch I. $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Es wurden im Kalorimeter 250 ccm der Lösung, 5.15 g Na_2MoO_4 und 2.45 g H_2SO_4 (4.05 g

¹ l. c.

H_2MoO_4) enthaltend, mit 250 ccm der Wasserstoffsperoxydlösung (0.85 g H_2O_2) zusammengemischt.

- a) Wärmetönung = +0.401°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . . . +8.104 cal.
b) Wärmetönung = +0.399°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . . . +8.063 cal.

Durchschnittlich +8.084 cal.

Versuch II. $\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2$. 250 ccm der Lösung 4.05 g H_2MoO_4 ,
enthaltend 250 ccm der Wasserstoffsperoxydlösung (1.7 g),

- a) Wärmetönung = +0.609°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . . . +12.307 cal.
b) Wärmetönung = +0.611°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . . . +12.348 cal.

Durchschnittlich +12.328 cal.

Versuch III. $\text{H}_2\text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$. 250 ccm der Lösung, 4.05 g H_2MoO_4 ,
enthaltend 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (2.55 g H_2O_2).

- a) Wärmetönung = +0.608°, oder auf 1 Molekül . . . +12.287 cal.
b) Wärmetönung = +0.612°, oder auf 1 Molekül . . . +12.368 cal.

Durchschnittlich +12.328 cal.

Versuch IV. $\text{H}_2\text{MoO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2$. 250 ccm der Lösung, 4.05 g H_2MoO_4 ,
enthaltend 250 ccm Wasserstoffsperoxydlösung (4.25 g H_2O_2),

Wärmetönung = +0.616°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . . . 12.440 cal.

Wie aus den angegebenen Versuchen zu ersehen ist, entwickelt sich bei Einwirkung von 1 Molekül H_2O_2 auf 1 Molekül H_2MoO_4 weniger Wärme, als bei der Einwirkung von $2\text{H}_2\text{O}_2$ auf 1 Molekül H_2MoO_4 ; eine weitere Vergrößerung der Quantität von H_2O_2 vergrößert die Reaktionswärme nicht.

Diese Resultate der angegebenen Versuche erkläre ich dadurch, daß bei der Einwirkung eines Moleküls von H_2O_2 auf H_2MoO_4 sich H_2MoO_5 ,

bildet, wobei 8.084 Cal. entwickelt werden; hingegen bei der Einwirkung von $2\text{H}_2\text{O}_2$ auf H_2MoO_4 bildet sich H_2MoO_6 ,

wodurch auch die Veränderung der bei der Reaktion entwickelten Wärme erklärt werden kann.

Eine weitere Vergrößerung der Menge von H_2O_2 verändert aber die Reaktionswärme nicht, da ja eine höhere Oxydationsstufe als H_2MoO_6 sich nicht zu bilden im stande ist.

Indem wir aus Versuch I die Bildungswärme von H_2MoO_5 aus H_2MoO_4 und O berechnen, erhalten wir:

Die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_4 und Sauerstoff berechnend, bekommen wir:

Also ist die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und O = — 30.812 Cal. — (— 13.516 Cal.) = — 17.296 Cal.

Die angegebene Schlussfolgerung und Berechnung kann man auch empirisch nachweisen, indem man auf die Lösung von H_2MoO_5 mit der Lösung von H_2O_2 einwirkt; dabei muß, falls meine Vermutung richtig wäre, die aus solchen Versuchen berechnete Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und O sich 17.296 Cal. annähern.

Behufs dieses Versuches wurden im Kalorimeter 250 ccm Lösung (s. oben), welche 1.5 g H_2MoO_5 enthielt, mit 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (4.25 g H_2O_2) gemischt.

Wärmetönung = 0.064°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 + 3.840 Cal. Indem wir daraus die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und Sauerstoff berechnen, erhalten wir:

Auf Grund dieser Versuche kann man annehmen, daß in der Lösung H_2MoO_6 anwesend sei, währenddem im festen Zustande nur H_2MoO_5 vorhanden sein kann; die Bildungswärme von H_2MoO_6 und H_2MoO_5 vergleichend, bemerken wir, daß die erstere bei ihrer Entstehung viel mehr Wärme absorbiert als letztere, was auch zu erwarten war, weil ja H_2MoO_6 eine weniger beständige Verbindung darstellen muß, als H_2MoO_5 .

Neutralisationswärme der Übermolybdänsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme wurden im Kalorimeter 250 ccm NaOH-Lösung mit 250 ccm H_2MoO_5 -Lösung (s. oben) zusammengemischt.

Versuch I. H_2MoO_5 + NaOH. 250 ccm. H_2MoO_5 -Lösung (4.45 g H_2MoO_4); 250 ccm NaOH-Lösung (1 g NaOH),

Wärmetönung = + 0.441°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . + 8.912 cal.

Versuch II. $\text{H}_2\text{MoO}_5 + 2\text{NaOH}$. 250 ccm H_2MoO_5 -Lösung (4.45 g H_2MoO_5); 250 ccm NaOH -Lösung (2 g NaOH).

Beim Zusammenmischen dieser Lösungen im Kalorimeter steigt die Temperatur und bleibt während 2—3 Minuten unverändert; nachdem fängt sich der Sauerstoff zu entwickeln an und die Temperatur hebt sich langsam, was sehr lange (über eine Stunde) fort-dauert. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Na_2MoO_5 und die Hebung der Temperatur, welche drei Minuten fort-dauert, entspricht der Neutralisationswärme H_2MoO_5 mit 2NaOH , dann aber fängt das Salz Na_2MoO_5 sich langsam zu zersetzen an, wobei Sauerstoff ent-wickelt wird.

Wärmetönung = +0.660°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +13.338 cal.
Versuch III. $\text{H}_2\text{MoO}_5 + 2\text{NaOH}$.

Wärmetönung = +0.651°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +13.157 cal.
Durchschnittlich +13.248 cal.

Neutralisationswärme der Molybdänsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme der Molybdänsäure wurde eine abgewogene Menge von H_2MoO_4 in NaOH -Lösung im Kalorimeter gelöst.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, Thermometers und Ekraseurs = 6.58.

Versuch I. 8.095 g H_2MoO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{2}$ -norm. NaOH ,

Wärmetönung = +2.102 cal., oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . +21.299 cal.

Versuch II. 8.1 g H_2MoO_4 ; 500 ccm $\frac{1}{4}$ -norm. NaOH ,

Wärmetönung = +2.098 cal., oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . +21.256 cal.

Durchschnittlich +21.278 cal.

Die Bildungswärmen der Übersäuren aus O und entsprechenden Säuren		Die Neutralisationswärmen	
$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 6.151 cal.	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NaOH}$	+ 21.278 cal.
H_2MoO_5	— 13.516 „	$\text{H}_2\text{MoO}_5 + \text{NaOH}$	+ 8.912 „
H_2MoO_6	— 30.812 „	$\text{H}_2\text{MoO}_6 + 2\text{NaOH}$	+ 13.248 „
H_2WO_5	— 18.154 „	$\text{H}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaOH}$	+ 13.698 „
		$\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$	+ 17.859 „

Diese vorläufige Mitteilung beschließend, muß ich hinzufügen, daß die oben für die Übersäurebildungswärme angegebenen Zahlen unter sich nicht vergleichbar sind, weil — 6.151 Cal. ist die Bildungs-wärme der festen Überuransäure aus fester Uransäure und O, währenddem für die Übermolybdän- und Überwolframsäuren die

Bildungswärmen in wässriger Lösung bestimmt sind. — Vorläufig kann man aus den angegebenen Daten nur die Schlusfolgerung ziehen, daß die Überuransäure, Überwolframsäure, Übermolybdänsäure (H_2MoO_5) und H_2MoO_6 , welche nur in der Lösung vorhanden sein kann, aus Sauerstoff und den entsprechenden Säuren mit Wärmeabsorption sich bilden; außerdem, nach den Bildungswärmen in wässrigen Lösungen zu urteilen, ist H_2MoO_5 beständiger als H_2WO_5 ; diese aber ihrerseits erweist sich beständiger als H_2MoO_6 .

Wenn wir die oben angegebenen Neutralisationswärmen der Säuren, welche aus Elementen der geraden Reihen gebildet sind, nämlich Chromsäure (die Neutralisationswärme der Chromsäure = 24.700 Cal.¹), Molybdänsäure (21.278 Cal.) und Wolframsäure (13.698 Cal.) vergleichen, so sehen wir, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes des Elementes die Neutralisationswärme abnimmt, die Vergleichung der Neutralisationswärmen der Pyrouransäure $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (17.859 Cal.) und Pyrochromsäure (26.300 Cal.²) zu derselben Schlusfolgerung führt. Die Neutralisationswärme nimmt auch durch den Zutritt in das Molekül des aktiven Sauerstoffes ab, was aus dem Vergleich der Neutralisationswärmen der Molybdänsäure (21.278 Cal.) und Übermolybdänsäure (13.248 Cal.) zu ersehen ist.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, eine Methode zu suchen, welche mir gestatten soll, die Bildungswärmen von den oben besprochenen Übersäuren in ein und demselben Zustande zu bestimmen; außerdem beschäftige ich mich mit dem Studium der Bildungswärme der Übersäuren, sowie der Neutralisationswärme der Übersäuren und der entsprechenden Säuren anderer Gruppen des MENDELEJEFF'schen Systems.

¹ OSTWALD. *Lehrb. d. Chem.* (1887) **2**, 217.

² OSTWALD, l. c.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1900.